

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-188171

(43)Date of publication of application : 04.07.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/316
C23C 16/40
H01L 21/822
H01L 27/04
H01L 29/78

(21)Application number : 2001-385584

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.12.2001

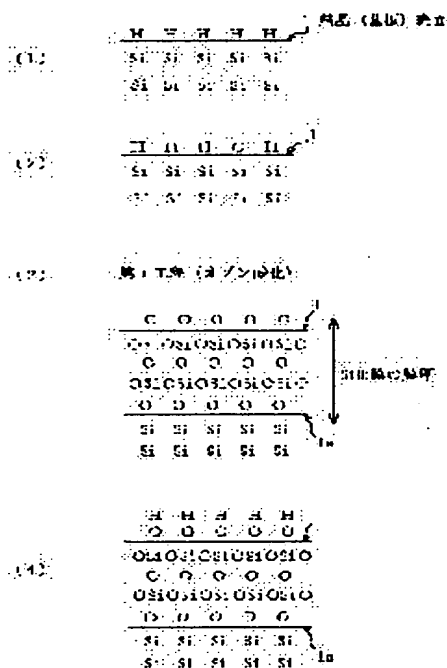
(72)Inventor : HIRANO TOMOYUKI
SAITO MASAKI

(54) METHOD FOR FORMING THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a thin film in which a thin film having good film characteristics can be formed while suppressing defects on the film interface by atomic layer deposition (ALD method).

SOLUTION: The method for forming a thin film comprises a first step for oxidizing a silicon substrate with oxidizing gas containing ozone, a second step for adsorbing a first reactant, e.g. trimethyl aluminum, after hydroxylating the oxidized surface of the silicon substrate, and a third step for forming a high permittivity thin film of Al₂O₃, or the like, on an oxide film of SiO₂, or the like, by introducing a second reactant, e.g. H₂O, and making it react on the residue of first reactant on the oxidized surface.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thin film formation approach which introduces the 1st process which oxidizes a base by the oxidizing gas containing ozone, the 2nd process which makes the 1st reactant stick to the oxidation front face of said base, and the 2nd reactant, and includes the residue of said 1st reactant on said oxidation front face, and the 3rd process made to react.

[Claim 2] The thin film formation approach according to claim 1 of performing the process to which termination of said oxidation front face is carried out with a hydroxyl group between said 1st process and said 2nd process.

[Claim 3] Said oxidizing gas containing ozone is introduced into the reaction chamber in which said base was installed. Oxidize said base and said 1st reactant is introduced into said reaction chamber. Inert gas is introduced, after making it stick to said oxidation front face and making it react with the functional group on said oxidation front face. The thin film formation approach according to claim 1 which said 1st unreacted reactant is removed, introduces said 2nd reactant into said reaction chamber, introduces inert gas and removes said 2nd unreacted reactant after making it react with the residue of said 1st reactant combined with said oxidation front face.

[Claim 4] The thin film formation approach according to claim 2 to which introduce the gas containing water and/or a hydrogen peroxide into said oxidation front face, and it is made to carry out termination of said oxidation front face with a hydroxyl group.

[Claim 5] Said base is the thin film formation approach containing a silicon semi-conductor layer according to claim 1 or 2.

[Claim 6] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 which makes the ozone level in said oxidizing gas in said 1st process one to 80 capacity %.

[Claim 7] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 which makes thickness of the oxide film formed in said base front face in said 1st process 1-10A.

[Claim 8] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 which makes thickness of the thin film formed according to said 2nd process and said 3rd process 10-30A.

[Claim 9] The thin film formation approach according to claim 8 which repeats said 2nd process and said 3rd process.

[Claim 10] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 of performing said 1st process, the 2nd process, and the 3rd process within the same reaction chamber at least.

[Claim 11] Said 1st reactant is the thin film formation approach containing at least one sort chosen from the group which consists of aluminum, Ti, Ta, Zr, Hf, In, Sr, Pb, Ru, Ba, Pt, and W according to claim 1 or 2.

[Claim 12] Said 2nd reactant is the thin film formation approach containing at least one sort chosen from the group which consists of water, a hydrogen peroxide, ozone, and ammonia according to claim 1 or 2.

[Claim 13] The thin film formation approach according to claim 1 of performing said 3rd process based on atomic layer vacuum deposition at least.

[Claim 14] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 which forms the dielectric film of the part by volume of a semiconductor device.

[Claim 15] The thin film formation approach according to claim 1 or 2 which forms the aluminum-

oxide film on the silicon oxide film.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thin film formation approaches, such as a dielectric film using atomic layer vacuum deposition (it may be called the ALD method for short below Atomic Layer Deposition:), in more detail about the thin film formation approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Detailed-ization of an MOS (Metal Oxide Semiconductor) transistor is carrying out achievement of 0.1 micrometers of gate length at hand. The more it makes an MOS transistor detailed, improvement in the speed of a component and low-power-ization are attained, and, the more also reduce the occupancy area of a component. Moreover, recently, since more components can be carried on the chip of the same area, it is possible to multi-functionalize the LSI (Large Scale Integration) itself.

[0003] However, it is expected that detailed-ization of an MOS transistor runs against a serious failure bordering on 0.1 micrometers of gate length. One of the failure of the is related with gate dielectric film.

[0004] Conventionally, SiO₂ film has been used as gate dielectric film. This is because the property that SiO₂ film hardly contains two properties with an indispensable component actuation top, i.e., a fixed charge, and hardly forms interface state density in a boundary with the silicon of the channel section is satisfied. Moreover, SiO₂ film was effective, also when it was able to form in a thin film with a sufficient controllability and this made a component detailed.

[0005] However, with the transistor of the grade with which gate length cuts 0.1 micrometers, since the specific inductive capacity (3.9) of SiO₂ is small, in order to secure gate capacitance, it is necessary to hold down thickness to 3nm or less. However, if thickness is made that small, a carrier will carry out direct tunneling of the inside of the film, and will move, and it will be expected that the inconvenience that the leakage current between gate-substrates will increase arises.

[0006] In order to avoid such a trouble, using the thin film of the metallic oxide of aluminum₂O₃, ZrO₂, and HfO₂ grade as gate dielectric film is raised. Since specific inductive capacity is larger than SiO₂, these matter can be made to secure the same gate capacitance at several times thicker thickness compared with SiO₂, and is expected to be able to suppress a tunneling phenomenon.

[0007] In order to form these metallic-oxide film, the chemical vapor deposition (MOCVD law) using organic metal gas is usually used. However, when forming a thin film by the MOCVD method, impurities, such as carbon contained in the reactant, remain in a thin film, and the problem that a film property deteriorates occurs.

[0008] Then, the atomic layer vacuum deposition (the ALD method) which supplies a reactant to a substrate front face periodically, and forms the film is proposed. Since adsorption of the reactant on the front face of a substrate is always made in a surface operating range, the ALD method has the dramatically excellent step coverage nature. Moreover, since the pyrolysis of the reactant is not carried out but the functional group and chemistry target on the front face of a substrate are made to do a direct substitution reaction under periodic supply, the reaction is

controlled for one layer of every atomic layers, and can obtain the film in which a film consistency is high and has stoichiometric composition.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, only by applying the conventional ALD method, an impurity mixes in a film interface, or a physical defect arises, and there is a problem that a film property deteriorates.

[0010] Moreover, when ZrO₂ film is formed by the ALD method after carrying out HF processing of the silicon substrate and carrying out termination (Si-H termination) of the front face by the hydrogen atom, adsorption of a reactant is not carried out to homogeneity but the trouble that a thin film will grow in the shape of an island is reported to M.Capel et al., "Applied Physics Letters", vol76, and P436-438 (2000). Moreover, when aluminum₂O₃ film is formed by the ALD method on a silicon substrate, the aluminium silicate film is formed in the interface of aluminum₂O₃ film and a silicon substrate, and the trouble that a film property will deteriorate is also reported to J.H.Lee et al., and "Effect of Polysilicon Gate on the Flatband Voltage Shift and Mobility Degradation for ALD-aluminum₂O₃ Gate Dielectric, IEEE" (2000). The data that such aluminum-Si association arose are considered that it is shown that non-oxidized Si remains on the substrate front face.

[0011] Moreover, before forming 2Oaluminum₃ film by the ALD method, the approach of carrying out Flushing of the front face of a silicon substrate with oxygen gas, and carrying out termination processing of the front face by the oxygen atom is proposed by JP,2000-160342,A. However, since it is only only carrying out short-time Flushing with oxygen gas, termination processing of the whole front face of a silicon substrate is not fully carry out by the oxygen atom, but since the transition layer for which whenever [oxidation] was insufficient is produce, the defect in an interface with 2Oaluminum₃ film by the ALD method for growing up on this may increase, and a film property may deteriorate.

[0012] It is made in order that this invention may solve the above troubles, and there are few defects of a film interface and it aims at offering the thin film formation approach which can form a thin film with a good film property.

[0013]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the thin film formation approach including the 1st process which oxidizes a base (a silicon semi-conductor layer is included.) by the oxidizing gas containing ozone, the 2nd process which makes the 1st reactant stick to the oxidation front face of said base, and the 3rd process which forms a thin film by introducing the 2nd reactant and making it react with the residue of the 1st reactant on said oxidation front face.

[0014] Since the base is oxidized by the oxidizing gas which contains ozone in the 1st process according to this invention, the obtained oxidation front face can serve as an oxide film in the condition of having fully oxidized, homogeneity can be made to be able to adsorb the 1st reactant in the 2nd process on this, and the thin film of aluminum₂O₃ grade can be grown up by making this react with the 2nd reactant at the 3rd process. Therefore, a predetermined thin film can be formed on the oxide film on the front face of a base at homogeneity, without producing a resultant with a base ingredient, the defect of a film interface can be lessened, and a film property can be raised.

[0015]

[Embodiment of the Invention] In this invention, it is desirable to perform the process to which termination of the oxidation front face of said base is carried out with a hydroxyl group between the 1st process and the 2nd process, when making said 1st reactant adsorb certainly.

[0016] In this case, it is good to introduce the gas containing water and/or a hydrogen peroxide into said oxidation front face, and to make it carry out termination of said oxidation front face with a hydroxyl group.

[0017] Moreover, said oxidizing gas containing ozone is introduced into the reaction chamber in which said base was installed. Oxidize said base, next said 1st reactant is introduced into said reaction chamber. Inert gas is introduced, after making said oxidation front face carry out chemical absorption and making it react with the functional group on said oxidation front face.

Remove said 1st unreacted reactant, next said 2nd reactant is introduced into said reaction chamber. After forming said thin film by making it react with the residue of said 1st reactant combined with said oxidation front face (the chemical absorption and the permutation of the 2nd reactant), it is desirable to introduce inert gas and to remove said 2nd unreacted reactant.

[0018] It is desirable from both sides of sufficient oxidation of said base, and safety to make the ozone level in said oxidizing gas in said 1st process into one to 80 capacity %. As for this ozone level, it is still more desirable to consider as ten to 50 capacity %.

[0019] Moreover, it is enough if thickness of the oxide film formed in a base front face in said 1st process is made into 1-10A.

[0020] And it is good to make into 10-30A thickness of the thin film (it forms by repeating these processes actually) formed according to said 2nd process and said 3rd process.

[0021] Moreover, it is good to perform said 1st process, the 2nd process, and the 3rd process within the same reaction chamber at least.

[0022] Moreover, said 1st reactant may contain at least one sort chosen from the group which consists of aluminum, Ti, Ta, Zr, Hf, In, Sr, Pb, Ru, Ba, Pt, and W.

[0023] Said 2nd reactant may contain at least one sort chosen from the group which consists of water, a hydrogen peroxide, ozone, and ammonia.

[0024] This invention has remarkable effectiveness, when performing said 3rd process based on atomic layer vacuum deposition (the ALD method) at least.

[0025] It is desirable to form the dielectric film of the part by volume of semiconductor devices, such as an MOS transistor, by this invention. Moreover, the aluminum-oxide film can be formed on the silicon oxide film, and the thin film of a laminated structure can be formed.

[0026] It is applicable to the thin film formation approach of this invention at formation of solid-state thin films of monatomic other than aluminum₂O₃ film, a monatomic oxide, a multiple oxide, a monatomic nitride, or a compound nitride.

[0027] As an example of the solid-state thin film of said monatomic, aluminum, Cu, Ti, Ta, Pt, Ru, Rh, Ir, W, or Ag is mentioned. As an example of said monatomic oxide TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂ and HfO₂, Nb₂O₅, CeO₂, Y₂O₃, SiO₂, In₂O₃, RuO₂, or IrO₂ grade is mentioned. As an example of said multiple oxide SrTiO₃, PbTiO₃, SrRuO₃, CaRuO₃ (it Ba(s)), SrTiO₃, Pb(Zr, Ti)O₃, In₂O₃ by which O (Zr (Pb, La), Ti)₃, RuO (Sr, calcium)₃, and Sn were doped, In₂O₃ by which Fe was doped, or In₂O₃ by which Zr was doped is mentioned. Moreover, as an example of said monatomic nitride, SiN, NbN, ZrN, TaN, Y₃N₅, AlN, GaN and WN, or BN is mentioned, and WBN, WSiN, TiSiN, TaSiN, AlSiN, or AlTiN is mentioned as an example of said compound nitride.

[0028] Drawing 6 shows the example which used for the gate dielectric film (dielectric film of a part by volume) of a semiconductor device, for example, a memory transistor, the insulator layer formed by the thin film formation approach of this invention.

[0029] That is, the MAOS mold memory transistor 25 is constituted by the dielectric film 26 which consists of the gate electrode 18, gate-dielectric-film 24a (SiO₂), and gate-dielectric-film 24b (aluminum₂O₃) which have the silicon semi-conductor substrate 16, the source and the drain fields 17a and 17b, and a sidewall 19 on a side face, source electrode 21a, drain electrode 21b, and gate wiring 22 grade. In addition, 20 in drawing and 23 are insulator layers which consist of silicon oxide.

[0030] Silicon oxide film 24a is formed by ozonate on a silicon substrate 16 according to the process of drawing 1 - drawing 4 later mentioned in membrane formation of a dielectric film 26. This thickness can make the conditions of ozonate the suitable thickness between 1-10A by setting up appropriately. Next, the laminating of the aluminum-oxide film 24b is carried out by the ALD method on it. This thickness is controllable on atomic layer level by considering as the suitable thickness between 10-30A, and applying the ALD method. Other each part is performed in the usual semi-conductor production process.

[0031]

[Example] The example of this invention is explained to a detail, referring to the attached drawing hereafter.

[0032] Example 1 drawing 1 - drawing 4 explain the process which forms a thin film using atomic layer vacuum deposition (the ALD method) based on this invention.

[0033] <Actuation 1> The solution which mixed aqueous ammonia, hydrogen peroxide solution, and pure water washes a semi-conductor substrate, for example, a silicon substrate, first, and the contamination adhering to a front face is removed. Then, a HF/H₂O ratio dips in 1/100 of water solutions for 60 seconds, and carries out dissolution clearance of the natural oxidation film on a silicon substrate. Consequently, a silicon dangling bond (joint hand which does not form association of silicon atoms among the joint hands of the silicon atom in a silicon substrate surface 1) will be in the condition that termination was carried out by association with a hydrogen atom (H) (drawing 1 (1)).

[0034] Loading of <actuation 2>, next the silicon substrate is carried out to a reaction chamber (not shown), and preheating for ozonization is performed at 20-1000 degrees C, for example, 400 degrees C. At this time, impurity atoms, such as the carbon atom C, may have combined with the silicon dangling bond by contamination produced in conveyance or within the reaction chamber in addition to the hydrogen atom (drawing 1 (2)). The impurity atom which exists on such a silicon substrate surface can become the nucleus which forms a defect at the time of thin film formation.

[0035] The oxidizing gas which contains ozone in <actuation 3>, next the same reaction chamber is introduced, and the front face of a silicon substrate is oxidized for ozone. The conditions at this time are one to substrate temperature:20-1000 degree-C, for example, 400 degree C, O₃ concentration:80 capacity % (O₂ dilution), for example, 70 capacity %.

O₃ flow rate: 50 - 500sccm (standard cc per minute), for example, 100sccm(s)

Oxide-film thickness: Carry out to 1-10A, for example, 5A.

[0036] Impurity atoms combined with the silicon dangling bond, such as a hydrogen atom and a carbon atom, are permuted by the oxygen atom (O) by this ozonate processing, and termination will be carried out by the silicon dangling bond by the oxygen atom (O) by it (drawing 1 (3)). The point which should be mentioned especially here is that an oxide layer (SiO₂ film) uniform [ozonate] to the deep place inside a silicon substrate and comparatively thick is formed, and SiO₂/Si interface 1a is flat on atomic layer level, as shown in drawing 1 (3).

[0037] For this reason, when the laminating of the 2O₃ layers of the aluminum is carried out on it by the below-mentioned ALD method, 2O₃ layers of aluminum with few defects can be formed. In oxidation treatment only by molecular oxygen, such a uniform thick oxide layer is not formed, but an oxidation transition layer tends to produce it.

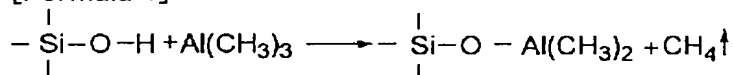
[0038] At 150-700 degrees C, for example, 400 degrees C, 100sccm installation of is done, the oxide film on the front face of a substrate is made to react with water and/or a hydrogen peroxide, and the steam of water and/or a hydrogen peroxide is made into 50 - 500sccm, for example, the condition that termination of the oxide-film front face was carried out with the hydroxyl group (-OH), at <actuation 4>, next the same reaction chamber (drawing 1 (4)).

[0039] The steam of the 1st reactant (TMA:aluminum₃ (CH₃)), for example, trimethylaluminum, is introduced into the same reaction chamber on condition that the following, and the front face of the oxide film by which termination was carried out with the hydroxyl group (-OH) is made to carry out chemical absorption based on <actuation 5>, next the ALD method.

The adsorption conditions of TMA: Temperature : 150-500 degrees C, for example, 400 degree-C TMA pressure.: 1-300Pa [0040], for example, 133Pa When the 1st reactant is TMA at this time, the following reaction 1 occurs and a substrate front face and its near will be in the condition by which it is shown by drawing 2 (5).

[0041]

[Formula 1]



(Reaction 1)

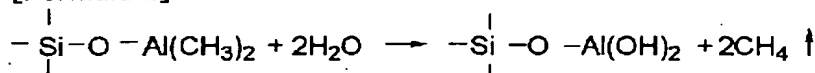
[0042] Nitrogen gas is introduced into <actuation 6>, next the same reaction chamber, and a substrate front face is purged. By this purge, when the 1st unreacted reactant and the resultant (the example of a reaction 1 methane (CH₄)) of actuation 5 are removed, on the oxide layer

(SiO₂ film) of a silicon substrate, only Si-O-aluminum (CH₃)₂ to which it stuck will remain (drawing 2 (6)).

[0043] The 2nd reactant, for example, the steam of water (H₂O), is introduced into the same reaction chamber on condition that the following, and the front face of the oxide film by which termination was carried out by the residue (-aluminum₂ (CH₃)) of the 1st reactant as a result of actuation 5 is made to carry out chemical absorption based on <actuation 7>, next the ALD method. At this time, the following substitution reaction 2 occurs and a film front face returns to the condition that termination was carried out with the hydroxyl group (drawing 3 (7)).

The adsorption conditions of H₂O: Temperature : 150-500 degrees C, for example, a 400 degree-CH₂O pressure,: 1-300Pa [0044], for example, 133Pa

[Formula 2]



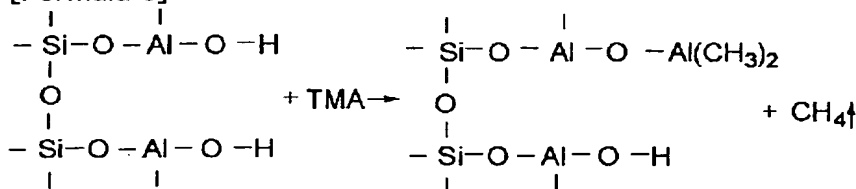
(Reaction 2)

[0045] Nitrogen gas is introduced into <actuation 8>, next the same reaction chamber, and a substrate front face is purged. Of this purge, if the 2nd unreacted reactant and the resultant (the example of a reaction 2 methane (CH₄)) of actuation 7 are removed, 2Oaluminum₃ precise film will be formed (drawing 3 (8)).

[0046] Then, actuation 5 is performed again. When the 1st reactant is TMA, a following reaction 3 and a following reaction 4 occur, and a substrate front-face top will be in the condition by which it is shown by drawing 4 (9).

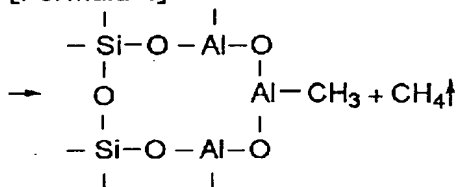
[0047]

[Formula 3]



(Reaction 3)

[Formula 4]



(Reaction 4)

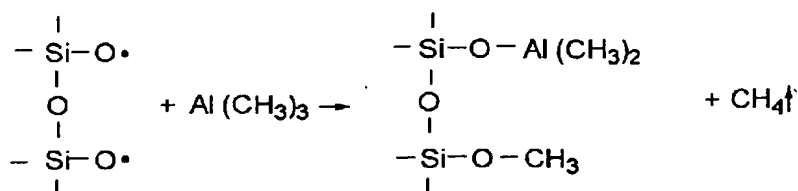
[0048] Then, when actuation 6-8 is performed, it means that termination will be carried out by the film front face with a hydroxyl group, and one layer of 2Oaluminum₃ film was formed again.

[0049] Thus, by carrying out by repeating this cycle by making actuation 5-8 into 1 cycle, a silicate layer does not exist between silicon substrates, but the laminating of every one layer of the 2Oaluminum₃ precise film with few film defects can be carried out on a substrate by the ALD method.

[0050] Although actuation which introduces the steam of water and/or a hydrogen peroxide into a reaction chamber by actuation 4, and carries out termination processing of the front face of an oxide film with a hydroxyl group (-OH) is performed in the example 2 example 1, it is operated like an example 1 in this example except having omitted this actuation 4.

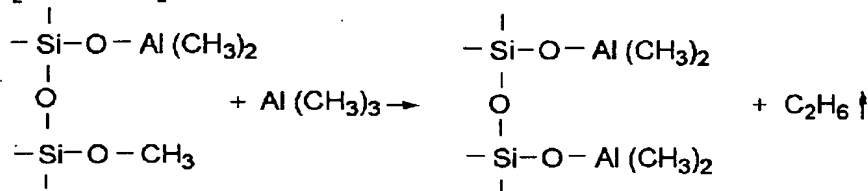
[0051] At this time, it is thought that the reaction in actuation 5 becomes a thing like the following reaction 5 and a reaction 6.

[Formula 5]



(Reaction 5)

[Formula 6]



(Reaction 6)

[0052] In the example 3 example 1, since all actuation 2-8 and further 9 are performed within the same chamber, operability is good, but even if it performs actuation 3 of performing ozonate, by another chamber, the same effectiveness is acquired. In this example, there are ozonate and an advantage which has a chamber suitable for each of ALD used properly by performing actuation 3 by another chamber at least.

[0053] in example 4 example 1, various ozone levels in the oxidizing gas used by actuation 3 (the 1st process) were boiled and changed, and others investigated change of the capacity value (rule of thumb of defect density assessment) of the dielectric film which contains similarly the aluminum-oxide film formed on the silicon substrate.

[0054] The relation of the ozone level and capacity value Qbd value (however, logarithmic scale) when considering as the same conditions as actuation 3 is shown in drawing 5 except an ozone level. According to this, a Qbd value rises so that an ozone level is high, but if an ozone level is too high, the ease of carrying out of the increase of danger, such as explosion, and actuation will fall. In view of the effectiveness of ozonization, a suitable ozone level is good to carry out to more than 1 capacity %, and good to carry out to below 80 capacity %, for also realizing safety and operability.

[0055] If an ozone level is less than 1 capacity %, it will fall, so that it is hard to permit a Qbd value. Therefore, the termination processing by the molecular oxygen shown in JP,2000-160342,A is imagined to be a thing inadequate as surface treatment before the ALD method.

[0056] The gestalt and example of operation of this invention which were stated above are variously deformable based on the technical thought of this invention.

[0057] For example, various above-mentioned membrane formation conditions, thickness, etc. are applicable also to formation of the dielectric film of the capacitor which may change and is connected not only to gate dielectric film but to a transfer transistor as a dielectric film.

Moreover, you may apply to formation of the gate dielectric film of not only a memory transistor but a transfer transistor.

[0058]

[Function and Effect of the Invention] Since this invention has oxidized the base by the oxidizing gas which contains ozone in the 1st process as mentioned above The obtained oxidation front face can serve as an oxide film in the condition of having fully oxidized, homogeneity can be made to be able to adsorb the 1st reactant by the ALD method etc. in the 2nd process on this, and the thin film of aluminum₂O₃ grade can be grown up by making this react with the 2nd reactant at the 3rd process. Therefore, a predetermined thin film can be formed on the oxide film on the front face of a base at homogeneity, without producing a resultant with a base ingredient, the defect of a film interface can be lessened, and film physical properties can be raised.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a mimetic diagram for explaining the example of a process of the thin film formation approach based on this invention.

[Drawing 2] It is a mimetic diagram for explaining the example of a process of the **** thin film formation approach.

[Drawing 3] It is a mimetic diagram for explaining the example of a process of the **** thin film formation approach.

[Drawing 4] It is a mimetic diagram for explaining the example of a process of the **** thin film formation approach.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation between the defect density in the thin film formed by the thin film formation approach based on this invention, and the ozone level in the oxidizing gas used at the 1st process.

[Drawing 6] They are some sectional views of the semiconductor device by the gestalt of operation of this invention.

[Description of Notations]

1 [— A drain field, 18 / — A gate electrode, 20 / — An insulator layer, 21a / — A source electrode, 21b / — A drain electrode, 22 / — A gate electrode, 23 / — An insulator layer, 24a / — Gate dielectric film (SiO₂), 24b / — Gate dielectric film (aluminum 2O₃), 25 / — A semiconductor device (an insulated gate field effect transistor, for example, a MAOS mold transistor), 26 / — Dielectric film] — A crystal front face, 1 a—Si/SiO₂ interface, 16 — A semi-conductor substrate (for example, silicon substrate), 17a — A source field, 17b

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

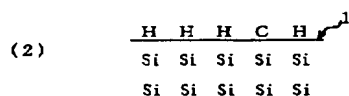
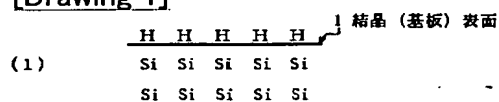
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

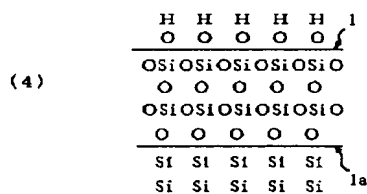
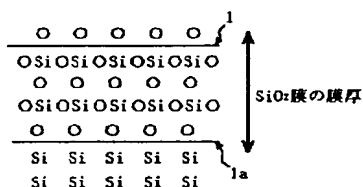
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

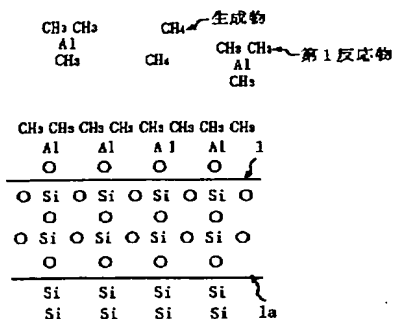


(3) 第1工程 (オゾン酸化)

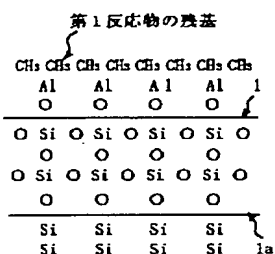


[Drawing 2]

(5) 第2工程 (第1反応物の吸着)

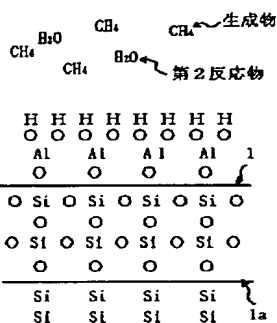


(6)

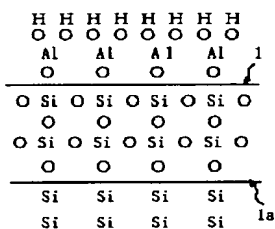


[Drawing 3]

(7) 第3工程 (第2反応物との反応)

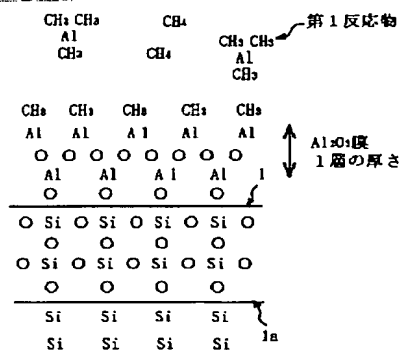


(8)

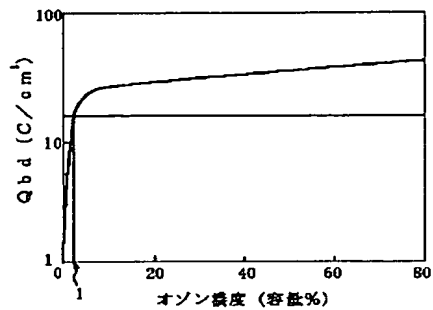


[Drawing 4]

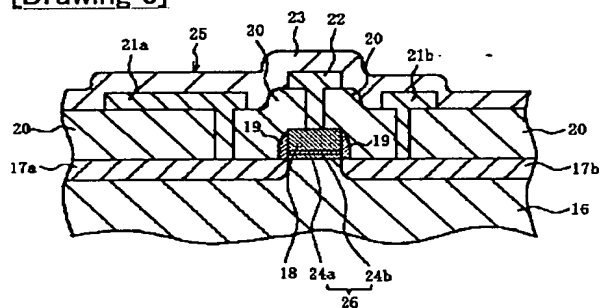
(9)



[Drawing 5]

O₂濃度とQ_{b d}値

[Drawing 6]



- | | |
|------------|--|
| 16 半導体基板 | 23 絶縁膜 |
| 17a ソース領域 | 24a ゲート絶縁膜 (SiO ₂) |
| 17b ドレイン領域 | 24b ゲート絶縁膜 (Al ₂ O ₃) |
| 18 ゲート電極 | 25 半導体装置 |
| 19 サイドウォール | ：絶縁ゲート型電界効果トランジスタ |
| 20 絶縁膜 | (MAOS型トランジスタ) |
| 21a ソース電極 | 26 弱電極膜 |
| 21b ドレイン電極 | |
| 22 ゲート電極 | |

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-188171

(P2003-188171A)

(43) 公開日 平成15年7月4日(2003.7.4)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L	21/316	H 0 1 L 21/316	X 4K030
C 2 3 C	16/40	C 2 3 C 16/40	5F038
H 0 1 L	21/822	H 0 1 L 29/78 3 0 1 G	5F058
	27/04		C 5F140
	29/78		
審査請求	未請求	請求項の数 1 5 O L	(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-385584(P2001-385584)

(22) 出願日 平成13年12月19日(2001.12.19)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 平野 智之

東京都品川区北品川6丁目7番35号

株式会社内

ソニー

(72) 発明者 ▲さい▼藤 正樹

東京都品川区北品川6丁目7番35号

株式会社内

ソニー

(74) 代理人 100076059

弁理士 逢坂 宏

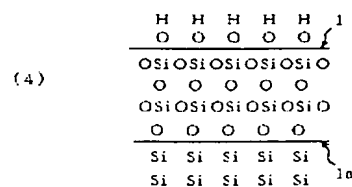
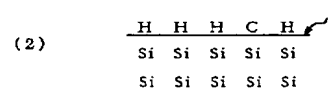
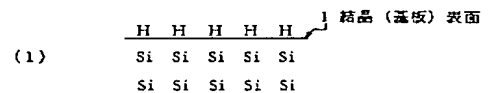
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 原子層蒸着法(ALD法)において、膜界面の欠陥が少なく、膜特性の良好な薄膜を形成することができる薄膜形成方法を提供すること。

【解決手段】 オゾンを含有する酸化性ガスによってシリコン基板を酸化する第1工程と、シリコン基板の酸化表面を水酸化した後にトリメチルアルミニウム等の第1反応物を吸着させる第2工程と、 H_2O 等の第2反応物を導入し、酸化表面上の第1反応物の残基と反応させることによって、 SiO_2 等の酸化膜上に Al_2O_3 等の高誘電率の薄膜を形成する第3工程とを含む薄膜形成方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オゾンを含む酸化性ガスによって基体を酸化する第 1 工程と、

前記基体の酸化表面に第 1 反応物を吸着させる第 2 工程と、

第 2 反応物を導入し、前記酸化表面上の前記第 1 反応物の残基と反応させる第 3 工程とを含む薄膜形成方法。

【請求項 2】 前記第 1 工程と前記第 2 工程との間に、前記酸化表面を水酸基で終端させる工程を行う、請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 3】 前記基体が設置された反応チャンバに、オゾンを含む前記酸化性ガスを導入して、前記基体を酸化し、

前記反応チャンバに前記第 1 反応物を導入して、前記酸化表面に吸着させ、

前記酸化表面上の官能基と反応させた後、不活性ガスを導入して、未反応の前記第 1 反応物を取り除き、

前記反応チャンバに前記第 2 反応物を導入し、前記酸化表面に結合している前記第 1 反応物の残基と反応させた後、不活性ガスを導入して、未反応の前記第 2 反応物を取り除く、請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 4】 前記酸化表面に、水及び／又は過酸化水素を含むガスを導入し、前記酸化表面を水酸基で終端させる、請求項 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 5】 前記基体はシリコン半導体層を含む、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 6】 前記第 1 工程における前記酸化性ガス中のオゾン濃度を 1～80 容量%とする、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 7】 前記第 1 工程において前記基体表面に形成する酸化膜の厚さを 1～10 Å とする、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 8】 前記第 2 工程と前記第 3 工程とによって形成する薄膜の厚さを 10～30 Å とする、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 9】 前記第 2 工程と前記第 3 工程とを繰り返す、請求項 8 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 10】 少なくとも、前記第 1 工程、第 2 工程及び第 3 工程を同一の反応チャンバ内で行う、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 11】 前記第 1 反応物は、Al、Ti、Ta、Zr、Hf、In、Sr、Pb、Ru、Ba、Pt 及び W からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有している、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 12】 前記第 2 反応物は、水、過酸化水素、オゾン及びアンモニアからなる群より選ばれた少なくとも 1 種を含有している、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 13】 少なくとも前記第 3 工程を原子層蒸着法に基づいて行う、請求項 1 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 14】 半導体装置の容量部の誘電体膜を形成する、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【請求項 15】 酸化シリコン膜上に酸化アルミニウム膜を形成する、請求項 1 又は 2 に記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、薄膜形成方法に関するものであって、さらに詳しくは、原子層蒸着法 (Atomic Layer Deposition: 以下、ALD 法と略称することがある。) を用いる誘電体膜等の薄膜形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 MOS (Metal Oxide Semiconductor) トランジスタの微細化は、ゲート長 0.1 μm の達成を目前にしている。MOS トランジスタを微細化すればするほど、素子の高速化、低消費電力化が可能になり、素子の占有面積も縮小する。また、最近では、同じ面積のチップ上に、より多くの素子を搭載できることから、LSI (Large Scale Integration) そのものを多機能化することが可能になっている。

【0003】 ところが、MOS トランジスタの微細化は、ゲート長 0.1 μm を境に、大きな障害に突き当たることが予想されている。その障害の 1 つは、ゲート絶縁膜に関するものである。

【0004】 従来、ゲート絶縁膜としては、SiO₂ 膜が用いられてきた。これは、SiO₂ 膜が素子動作上不可欠な 2 つの特性、すなわち、固定電荷をほとんど含まず、かつ、チャネル部のシリコンとの境界に界面準位をほとんど形成しない、という特性を満足するからである。また、SiO₂ 膜は制御性良く薄膜に形成可能であり、このことが素子を微細化する上でも有効であった。

【0005】 しかしながら、ゲート長が 0.1 μm を切るグレードのトランジスタでは、SiO₂ の比誘電率 (3.9) が小さいため、ゲート容量を確保するために、膜厚を 3 nm 以下に抑えることが必要になる。しかし、膜厚をこれほど小さくすると、キャリアが膜中を直接トンネリングして移動し、ゲート基板間のリーク電流が増加してしまうという不都合が生じることが予想される。

【0006】 このような問題点を避けるため、ゲート絶縁膜として Al₂O₃、ZrO₂、HfO₂ 等の金属酸化物の薄膜を用いることが提起されている。これらの物質は SiO₂ よりも比誘電率が大きいので、同じゲート容量を確保するのに SiO₂ に比べて数倍厚い膜厚にすることができ、トンネリング現象を抑え得るものと期待されている。

【0007】 これらの金属酸化物膜を形成するには、通常、有機金属ガスを用いた化学的気相成長法 (MOCVD 法) が用いられる。しかし、MOCVD 法によって薄膜を形成する場合、反応物に含まれていた炭素等の不

純物が薄膜中に残留してしまい、膜特性が劣化するという問題が発生する。

【0008】そこで、基板表面に反応物を周期的に供給して膜を形成する原子層蒸着法（ALD法）が提案されている。ALD法は、基板表面への反応物の吸着が常に表面運動領域でなされるので、非常に優れた段差被覆性を有する。また、反応物を熱分解するのではなく、周期的供給下で基板表面の官能基と化学的に直接置換反応させるので、反応は原子層1層ごとに制御されており、膜密度が高くて化学量論的組成を持つ膜を得ることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のALD法を単に適用するだけでは、膜界面に不純物が混入したり、物理的欠陥が生じ、膜特性が劣化するという問題がある。

【0010】また、M.Capel et al., "Applied Physics Letters", vol76, P436-438 (2000)には、シリコン基板をHF処理して表面を水素原子で終端（Si-H終端）させた後、ALD法で ZrO_2 膜を形成した場合、反応物の吸着が均一に行われず、薄膜が島状に成長してしまうという問題点が報告されている。また、J.H.Lee et al., "Effect of Polysilicon Gate on the Flatband Voltage Shift and Mobility Degradation for ALD- Al_2O_3 Gate Dielectric, IEEE" (2000)には、シリコン基板上にALD法で Al_2O_3 膜を形成した場合、 Al_2O_3 膜とシリコン基板との界面にアルミニウムシリケート膜が形成され、膜特性が劣化してしまうという問題点も報告されている。このようなAl-Si結合が生じたという事実は、未酸化のSiが基板表面に残存していることを示していると考えられる。

【0011】また、特開2000-160342号公報には、ALD法で Al_2O_3 膜を形成する前に、シリコン基板の表面を酸素ガスでフラッシングし、表面を酸素原子で終端処理する方法が提案されている。しかし、単に酸素ガスで短時間フラッシングするのみであるから、シリコン基板の表面全体が酸素原子で十分に終端処理されず、酸化度の不足した遷移層を生じるために、この上に成長するALD法による Al_2O_3 膜との界面での欠陥が増え、膜特性が劣化する可能性がある。

【0012】本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであり、膜界面の欠陥が少なく、膜特性の良好な薄膜を形成することができる薄膜形成方法を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、オゾンを含む酸化性ガスによって基体（シリコン半導体層を含む。）を酸化する第1工程と、前記基体の酸化表面に第1反応物を吸着させる第2工程と、第2反応物を導入し、前記酸化表面上の第1反応物の残基と反応させる

ことによって、薄膜を形成する第3工程とを含む薄膜形成方法に係るものである。

【0014】本発明によれば、第1工程においてオゾンを含む酸化性ガスによって基体を酸化しているの
で、得られた酸化表面は十分に酸化された状態の酸化膜となり、この上に第2工程において第1反応物を均一に吸着させ、これを第3工程で第2反応物と反応させることによって Al_2O_3 等の薄膜を成長させることができる。従って、基体表面の酸化膜上に、基体材料との反応生成物を生じることなしに所定の薄膜を均一に形成することができ、膜界面の欠陥を少なくして膜特性を向上させることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明においては、第1工程と第2工程との間に、前記基体の酸化表面を水酸基で終端させる工程を行うことが、前記第1反応物を確実に吸着させる上で望ましい。

【0016】この場合、前記酸化表面に、水及び／又は過酸化水素を含むガスを導入し、前記酸化表面を水酸基で終端させるのがよい。

【0017】また、前記基体が設置された反応チャンバに、オゾンを含む前記酸化性ガスを導入して、前記基体を酸化し、次に、前記反応チャンバに前記第1反応物を導入して、前記酸化表面に化学吸着させ、前記酸化表面上の官能基と反応させた後、不活性ガスを導入して、未反応の前記第1反応物を取り除き、次に、前記反応チャンバに前記第2反応物を導入し、前記酸化表面に結合している前記第1反応物の残基と反応させること

（第2反応物の化学吸着と置換）によって前記薄膜を形成した後、不活性ガスを導入して、未反応の前記第2反応物を取り除くことが望ましい。

【0018】前記第1工程における前記酸化性ガス中のオゾン濃度を1～80容量%とすることが、前記基体の十分な酸化と安全性の両面から望ましい。このオゾン濃度は、10～50容量%とするのが更に望ましい。

【0019】また、前記第1工程において基体表面に形成する酸化膜の厚さを1～10Åとすれば十分である。

【0020】そして、前記第2工程と前記第3工程とによって形成する（実際には、これらの工程を繰り返すことによって形成する）薄膜の厚さを10～30Åとするのがよい。

【0021】また、少なくとも、前記第1工程、第2工程及び第3工程を同一の反応チャンバ内で行うのがよい。

【0022】また、前記第1反応物は、Al、Ti、Ta、Zr、Hf、In、Sr、Pb、Ru、Ba、Pt及びWからなる群より選ばれた少なくとも1種を含むことがよい。

【0023】前記第2反応物は、水、過酸化水素、オゾン及びアンモニアからなる群より選ばれた少なくとも1

種を含有してよい。

【0024】本発明は、少なくとも前記第3工程を原子層蒸着法（ALD法）に基づいて行うときに著しい効果がある。

【0025】本発明によって、MOSトランジスタ等の半導体装置の容量部の誘電体膜を形成することが望ましい。また、酸化シリコン膜上に酸化アルミニウム膜を形成して、積層構造の薄膜を形成することができる。

【0026】本発明の薄膜形成方法には、 Al_2O_3 膜以外の、単原子の固体薄膜、単原子酸化物、複合酸化物、単原子窒化物又は複合窒化物の形成に適用することができる。

【0027】前記単原子の固体薄膜の例としては、Al、Cu、Ti、Ta、Pt、Ru、Rh、Ir、W又はAgが挙げられ、前記単原子酸化物の例としては、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 In_2O_3 、 RuO_2 又は IrO_2 等が挙げられ、前記複合酸化物の例としては、 $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、 $(Ba, Sr)TiO_3$ 、 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ 、 $(Sr, Ca)RuO_3$ 、Snがドーピングされた In_2O_3 、Feがドーピングされた In_2O_3 、又はZrがドーピングされた In_2O_3 が挙げられる。また、前記単原子窒化物の例としては、SiN、NbN、ZrN、TaN、 Y_3N_5 、AlN、GaN、WN又はBNが挙げられ、前記複合窒化物の例としては、WBN、WSiN、TiSiN、TaSiN、AlSiN又はAlTiNが挙げられる。

【0028】図6は、本発明の薄膜形成方法によって成膜された絶縁膜を半導体装置、例えばメモリトランジスタのゲート絶縁膜（容量部の誘電体膜）に用いた例を示す。

【0029】即ち、シリコン半導体基板16、ソース及びドレイン領域17a及び17b、サイドウォール19を側面に有するゲート電極18、ゲート絶縁膜24a（ SiO_2 ）及びゲート絶縁膜24b（ Al_2O_3 ）からなる誘電体膜26、ソース電極21a、ドレイン電極21b、ゲート配線22等により、MAOS型メモリトランジスタ25が構成されている。なお、図中の20、23は、シリコン酸化膜からなる絶縁膜である。

【0030】誘電体膜26の成膜には、後述する図1～図4の工程により、シリコン基板16上にオゾン酸化で酸化シリコン膜24aを形成する。この膜厚は、オゾン酸化の条件を適切に設定することで、1～10Åの間の好適な膜厚とすることができる。次に、その上にALD法で酸化アルミニウム膜24bを積層する。この膜厚は10～30Åの間の好適な膜厚とし、ALD法を適用することにより原子層レベルで制御可能である。その他の各部は、通常の半導体作製プロセスで行う。

【0031】

【実施例】以下、添付した図面を参照しながら、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0032】実施例1

図1～図4は、本発明に基づいて、原子層蒸着法（ALD法）を用いて薄膜を形成する過程を説明するものである。

【0033】＜操作1＞まず、半導体基板、例えば、シリコン基板を、アンモニア水と過酸化水素水と純水とを混合した溶液で洗浄し、表面に付着した汚染物を除去する。引き続き、 HF/H_2O 比が1/100の水溶液に60秒間浸して、シリコン基板上の自然酸化膜を溶解除去する。この結果、シリコンダングリングボンド（シリコン基板表面1にあるケイ素原子の結合手のうち、ケイ素原子同士の結合を形成していない結合手）は、水素原子（H）との結合によって終端された状態となる（図1（1））。

【0034】＜操作2＞次に、シリコン基板を反応チャンバ（図示せず）にローディングし、オゾン処理のための予備加熱を20～1000℃、例えば400℃で行う。この時、搬送中又は反応チャンバ内で生じた汚染などによって、シリコンダングリングボンドには水素原子以外に、炭素原子Cなどの不純物原子が結合していることがある（図1（2））。このようなシリコン基板表面上に存在する不純物原子は、薄膜形成時に欠陥を形成する核になりうる。

【0035】＜操作3＞次に、同じ反応チャンバに、オゾンを含む酸化性ガスを導入し、シリコン基板の表面をオゾンで酸化する。この時の条件は、

基板温度：20～1000℃、例えば400℃
 O_3 濃度：1～80容量%、例えば70容量%（ O_2 希釈）

O_3 流量：50～500sccm、例えば100sccm（standard cc per minute）

酸化膜厚：1～10Å、例えば5Å

とする。

【0036】このオゾン酸化処理により、シリコンダングリングボンドに結合していた水素原子や炭素原子などの不純物原子は酸素原子（O）で置換され、シリコンダングリングボンドは酸素原子（O）で終端された状態になる（図1（3））。ここで特筆すべき点は、図1

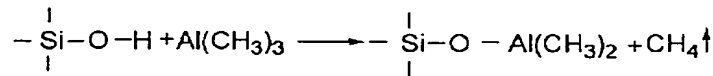
（3）に示されるように、オゾン酸化がシリコン基板内部の深い所まで及び、均一で比較的厚い酸化物層（ SiO_2 膜）が形成され、 SiO_2/Si 界面1aが原子層レベルで平坦になっていることである。

【0037】このため、後述のALD法でその上に Al_2O_3 層を積層したとき、欠陥の少ない Al_2O_3 層を形成することができる。分子状酸素のみによる酸化処理では、このような均一な厚い酸化物層は形成されず、酸化遅移層が生じやすい。

【0038】＜操作4＞次に、同じ反応チャンバに水及

び／又は過酸化水素の蒸気を150～700℃、例えば400℃で50～500sccm、例えば100sccm導入し、基板表面の酸化膜を水及び／又は過酸化水素と反応させ、酸化膜表面が水酸基（-OH）で終端された状態にする（図1（4））。

【0039】＜操作5＞次に、ALD法に基づいて、下記の条件で同じ反応チャンバに第1反応物、例えばトリメチルアルミニウム（TMA：Al（CH₃）₃）の蒸気を導入し、水酸基（-OH）で終端されていた酸化膜の



（反応1）

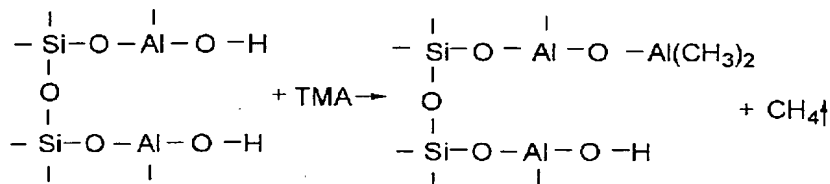
【0042】＜操作6＞次に、同じ反応チャンバに窒素ガスを導入し、基板表面をパージする。このパージにより、未反応の第1反応物や操作5の反応生成物（反応1の例では、メタン（CH₄））を取り除くと、シリコン基板の酸化物層（SiO₂膜）上には吸着したSi-O-Al（CH₃）₂のみが残ることになる（図2（6））。

【0043】＜操作7＞次に、ALD法に基づいて、下記の条件で同じ反応チャンバに第2反応物、例えば水



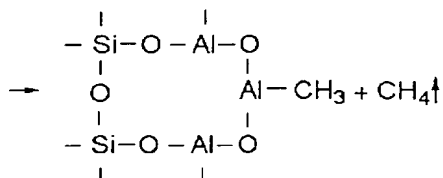
（反応2）

【0045】＜操作8＞次に、同じ反応チャンバに窒素ガスを導入し、基板表面をパージする。このパージにより、未反応の第2反応物や操作7の反応生成物（反応2の例ではメタン（CH₄））を取り除くと、緻密なAl₂O₃膜が形成される（図3（8））。



（反応3）

【化4】



（反応4）

【0048】続いて、操作6～8を行うと、再び膜表面は水酸基で終端された状態になり、Al₂O₃膜の1層分が形成されたことになる。

【0049】このように、操作5～8を1サイクルとし

* 表面に化学吸着させる。

TMAの吸着条件：

温度：150～500℃、例えば400℃

TMA圧力：1～300Pa、例えば133Pa

【0040】この時、第1反応物がTMAである場合には、下記の反応1が起こり、基板表面とその近傍は図2（5）で示される状態になる。

【0041】

* 【化1】

※（H₂O）の蒸気を導入し、操作5の結果として第1反応物の残基（-Al（CH₃）₂）で終端されていた酸化膜の表面に化学吸着させる。この時、下記の置換反応2が起こり、膜表面は水酸基で終端された状態にもどる（図3（7））。

H₂Oの吸着条件：

温度：150～500℃、例えば400℃

20 H₂O圧力：1～300Pa、例えば133Pa

【0044】

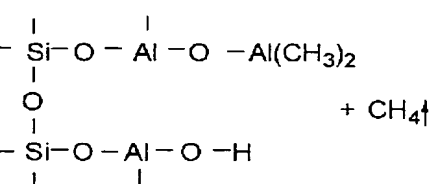
※ 【化2】

★【0046】この後、操作5を再び行う。第1反応物がTMAである場合には、下記の反応3と反応4が起こり、基板表面上は図4（9）で示される状態になる。

【0047】

30 【化3】

★



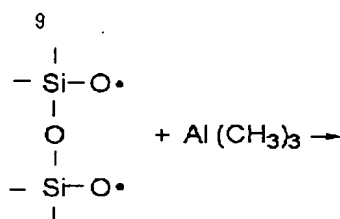
て、このサイクルを繰り返すことにより、シリコン基板との間にシリケート層が存在せず、膜欠陥の少ない緻密なAl₂O₃膜をALD法により1層ずつ基板上に積層することができる。

【0050】実施例2

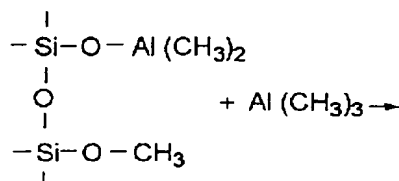
実施例1では、操作4で反応チャンバに水及び／又は過酸化水素の蒸気を導入し、酸化膜の表面を水酸基（-OH）で終端処理する操作を行っているが、本実施例では、この操作4を省略した以外は実施例1と同様に操作する。

【0051】この時、操作5における反応は、下記の反応5と反応6のようなものになると考えられる。

50 【化5】



(反応5)



(反応6)

【0052】実施例3

実施例1では、すべての操作2～8、更には9を同一チャンバ内で行っているため、操作性が良いが、オゾン酸化を行う操作3は別のチャンバで行っても、同様の効果が得られる。本実施例では、少なくとも操作3を別チャンバで行うことにより、オゾン酸化とALDのそれぞれに適したチャンバを使い分けられる利点がある。

【0053】実施例4

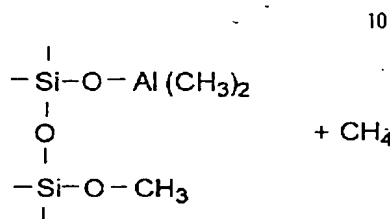
実施例1において、操作3（第1工程）で用いられる酸化性ガス中のオゾン濃度を種々に変え、他は同様にして、シリコン基板上に形成した酸化アルミニウム膜を含む誘電体膜の容量値（欠陥密度評価の目安）の変化を調べた。

【0054】図5に、オゾン濃度以外は操作3と同じ条件としたときの、オゾン濃度と容量値Qbd値（但し、対数目盛）との関係を示す。これによれば、オゾン濃度が高いほどQbd値は上昇するが、オゾン濃度が高すぎると、爆発などの危険性が増し、操作のし易さは低下する。好適なオゾン濃度は、オゾン処理の効果からみて1容量%以上とするのがよく、また安全性、操作性も実現するには80容量%以下とするのがよい。

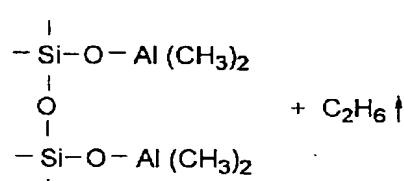
【0055】オゾン濃度が1容量%を下回ると、Qbd値が許容し難いほど低下する。したがって、特開2000-160342号公報に示された分子状酸素による終端処理は、ALD法に先立つ表面処理としては不十分であるものと推察される。

【0056】以上に述べた本発明の実施の形態及び実施例は、本発明の技術的思想に基づいて様々に変形可能である。

【0057】例えば、上述の成膜条件や膜厚等は種々変更してよいし、また誘電体膜としてはゲート絶縁膜に限らず、転送トランジスタに接続されるキャパシタの誘電体膜の形成にも適用できる。また、メモリトランジスタに限らず、転送トランジスタのゲート絶縁膜の形成に適



【化6】



用してもよい。

【0058】

【発明の作用効果】本発明は、上述したように、第1工程においてオゾンを含む酸化性ガスによって基体を酸化しているため、得られた酸化表面は十分に酸化された状態の酸化膜となり、この上に第2工程においてALD法等により第1反応物を均一に吸着させ、これを第3工程で第2反応物と反応させることによってAl₂O₃等の薄膜を成長させることができる。従って、基体表面の酸化膜上に、基体材料との反応生成物を生じることなしに所定の薄膜を均一に形成することができ、膜界面の欠陥を少なくして膜物性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に基づく薄膜形成方法のプロセス例を説明するための模式図である。

【図2】同、薄膜形成方法のプロセス例を説明するための模式図である。

【図3】同、薄膜形成方法のプロセス例を説明するための模式図である。

【図4】同、薄膜形成方法のプロセス例を説明するための模式図である。

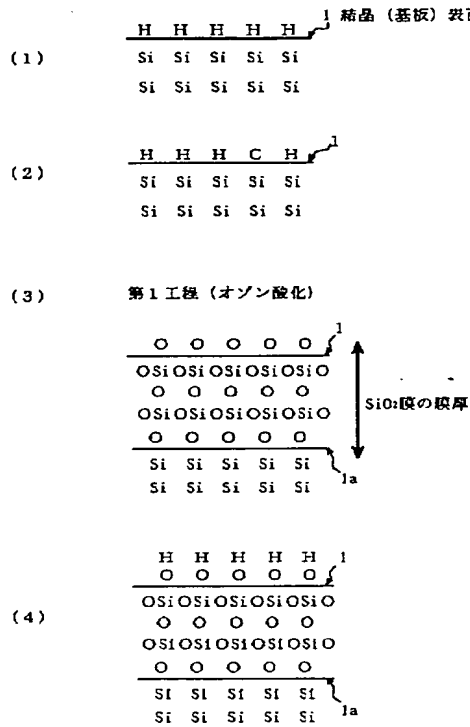
【図5】本発明に基づく薄膜形成方法によって形成した薄膜中の欠陥密度と、第1工程で用いられる酸化性ガス中のオゾン濃度との関係を示すグラフである。

【図6】本発明の実施の形態による半導体装置の一部分の断面図である。

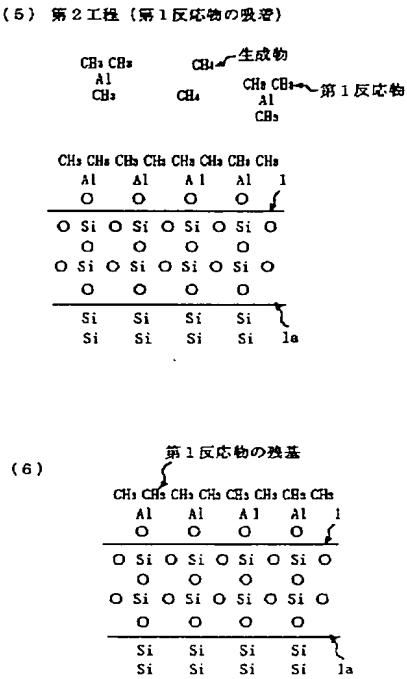
【符号の説明】

1…結晶表面、1a…Si/SiO₂界面、16…半導体基板（例えばシリコン基板）、17a…ソース領域、17b…ドレイン領域、18…ゲート電極、20…絶縁膜、21a…ソース電極、21b…ドレイン電極、22…ゲート電極、23…絶縁膜、24a…ゲート絶縁膜（SiO₂）、24b…ゲート絶縁膜（Al₂O₃）、25…半導体装置（絶縁ゲート型電界効果トランジスタ、例えばMAOS型トランジスタ）、26…誘電体膜

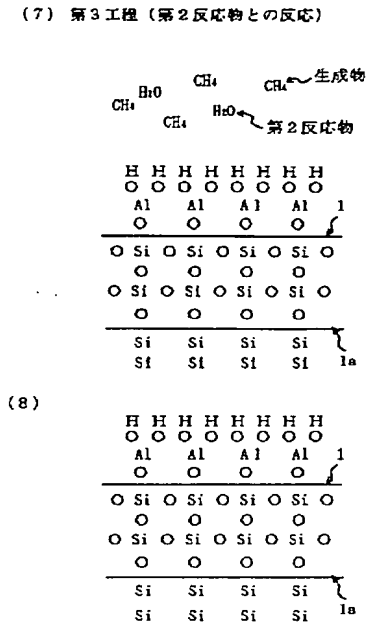
【図1】



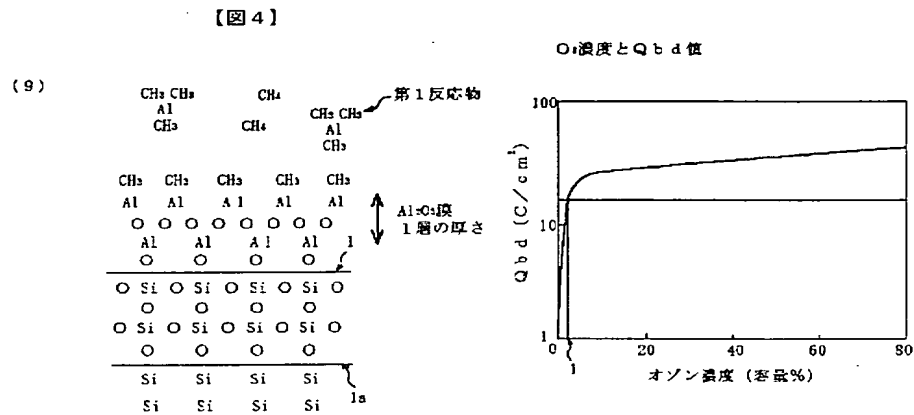
【図2】



【図3】



【図5】



- | | |
|------------|--|
| 16 半導体基板 | 23 絶縁膜 |
| 17a ソース領域 | 24a ゲート絶縁膜 (SiO ₂) |
| 17b ドレイン領域 | 24b ゲート絶縁膜 (Al ₂ O ₃) |
| 18 ゲート電極 | 25 半導体装置 |
| 19 サイドウォール | 26 絶縁ゲート型電界効果トランジスタ
(MAOS型トランジスタ) |
| 20 絶縁膜 | 26 誘電体膜 |
| 21a ソース電極 | |
| 21b ドレイン電極 | |
| 22 ゲート電極 | |

F ターム(参考)

4K030	AA11	AA13	AA14	BA01	BA10
	BA11	BA17	BA22	BA43	BA44
	BA46	BB12	CA04	CA12	DA02
5F038	AC03	AC15	AC16	AC17	EZ14
	EZ16	EZ20			
5F058	BA11	BC03	BC09	BD01	BD04
	BD05	BE03			
5F140	AA39	AC32	BA01	BD01	BD05
	BD11	BE01	BE02	BE07	BE09
	BE13				

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox